物性研究 52—5(1989—8)

銅酸化物高温超伝導の機構

九大・教養・物理　西　村　　久

(1989年8月5日受理)

Abstract

層状のCuO_2面をもつ銅酸化物における高温超伝導体の母体，例えばLa_2CuO_4，$YBa_2Cu_3O_{6.3}$，Nd_2CuO_4など，は絶縁体ないしは半導体として知られている。これらのhalf-filling の状態にある強く相関した電子系はハバード・モデルで記述されうると考えられるが，ドーピングなどによって低密度のキャリアー(正孔または電子)が注入されたときに発現する超伝導が問題の高温超伝導である。ここで提案される機構は，付加されたキャリアーの電荷密度の揺らぎ(プラズモン)を媒介とする引力がハバード・モデルの反発力を凌駕するときにクーパー対が作られて超伝導が生起すると考えるものである。提案されるモデルは，付加された低密度キャリアーの濃度の増加とともに有効ハバード相互作用が正から負に，そしてまた通常の正になるという，実験事実に符合した統一的な立場で現象を記述することができる。すなわち，付加的なキャリアーの濃度が0に近いときには，もとの反発力ハバード・モデルによって電子系は強い磁気的相関(銅酸化物においては反強磁性的)を示す絶縁体として説明される。キャリアーの濃度が適当に低い領域においては有効なハバード相互作用は負になり，高温超伝導が導かれる。また，キャリアー濃度がさらに高いときには，クーパー対を作る相互作用は小さくなって有効相互作用は再び正にもどり，超伝導は消滅する。そこではキャリアー系はもとの電子系に埋没して全系は通常の金属になる，という統一的な記述である。

§1. 実験と理論の概観

ベドノルツとミュラー[1)]がLa-Ba-Cu-O系で始めて高温超伝導を発見して以来今日まで実に膨大な量の実験と理論的考察が報告されている。ここで述べられていることはもちろん総括的なものではなく要点だけを見た簡単なものである。まずavailableな実験結果は着実に蓄積されている。[2)] 超伝導相での比熱の異常(温度に比例するという)は，これはアンダーソン[3)]のRVB状態に基づく観点の一つの主要な根拠であったが，くつがえされたようである。この点は理論の動向にも大きな影響を与えるであろう。コヒーレンス長の短さからくる揺らぎの効果が

大きいこと，H_{c2} の異常な高さなどが特徴的な事である。フォノン機構が主要な原因でないことを別とすれば，BCS的な超伝導体と異質な主な実験結果の一つはNMRの T_1^{-1} の T_c 直下での立上りのないことくらいであろう（この点も未決）。

高温超伝導体として見出された銅酸化物 $La_{2-x}M_xCuO_4$ (M＝Ba，Sr)の母体 La_2CuO_4 が K_2NiF_4 型の２次元反強磁性絶縁体であることから，アンダーソンはその基底状態がRVB状態すなわちシングレット・ペアの共鳴状態であると提案した。そしてアルカリ土類のドーピングによって正に荷電した空孔が生ずるとき，シングレット・ペアが一斉に動きだす，はじめはこれが超伝導状態だと考えた。[3] もともとシングレット・ペアでぎっしりつまっていた系に正孔ができたのであるから，これらはシングレット・ペアの電子が失われた片方と考えてよい。したがってその相棒のスピン1/2の電子１個が相当する数だけ単独で存在することになる。アンダーソンの同調者達も一緒になって，前者を正に荷電したスピン０のボソンと考えてholonと呼び，後者を中性のスピン1/2のフェルミオンと考えてspinonと呼んだ。そして超伝導はholonがボーズ凝縮して起るとした。[4] しかし，この解釈には，磁束量子化の測定や交流ジョセフソン効果の実験から超伝導電流の担い手が電荷 $2e$ のクーパー対であることが知られているので，無理がある。そのうちに CuO_2 層面の弱いジョセフソン結合を考えたり，holonが対を作るといった議論がなされているが，いずれもアイディアの段階を出ない。[5] アンダーソンのRVB構想の影響のもとに多数の仕事がある。[6] Emery[7] にはじまるO(2p)-holeを考えるd-pモデルその他いろいろなアイディアが提出されているが6)の引用文献を参照されたい。

§2. モット－ハバード電子系

正孔をドープされる前の La_2CuO_4 の電子状態は，バンド理論[8] の描像によれば，Cu3dおよびO2p軌道が強く混成してできた17本のうちのトップ・バンドがちょうど半分だけ充たされたものになっている。これだけなら金属的であるのに事実は絶縁体であるというこのことは典型的なモットの問題[9] である。それは電子間の強力なon-site反発相互作用のためにハバード・ギャップがちょうど真中にできてバンドを上下の二つに分断し，lower Hubbard band (LHB)が充満され，upper Hubbard band(UHB)が空になった絶縁体のバンド構造が実現しているためと考えられる。すなわち，La_2CuO_4 は一つの典型的なモット－ハバード絶縁体であるということである。

La_2CuO_4 にSr，Baなどをドーピングして注入された正孔はまさしく半導体におけるそれと同様にLHBの上辺に存在することになる（半導体と違うのはアクセプター準位がエネルギー的に近くに存在しないかどうかという点であろう）。最近発見された電子をキャリアーとす

る超伝導酸化物（Nd_2CuO_4）の場合[10]は，上の場合と対照的に，ドーピングによって注入された電子がUHBの下辺に存在すると考えられる。いずれにしてもキャリアーがバンド・エッジに存在することが重要である。

さて，もとの絶縁体のCuO_2面準2次元電子系のハミルトニアンを構成するのにつぎのように考える。$Cu\,3d_{x^2-y^2}-O\,2p_\sigma$混成軌道からできたトップ・バンドのtransfer energyを

$$\sum t_{ij}\, a^{\dagger}_{i\sigma} a_{j\sigma}$$

と表わすことができよう。t_{ij}はsite間のtransfer integralであり，最近接のものは$3d_{x^2-y^2}$と$2p_\sigma$との間のそれである。電子間相互作用はハバード相互作用

$$\sum U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

をとる。ここに，$n_{i\sigma}=a^{\dagger}_{i\sigma}a_{i\sigma}$，またon-site反発ポテンシャル$U_i$は，d-siteでは$U_d$，p-siteでは$U_p$と2種の異った値をもつが，$U_p\sim 0$，$U_d=U$と近似する。かくしてもとの電子系はシングル・バンド・ハミルトニアン

$$H_S=\sum_{i,j,\sigma} t_{ij}\, a^{\dagger}_{i\sigma}\, a_{j\sigma}+U\sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \tag{2.1}$$

$$=\sum_{\boldsymbol{k}} \varepsilon_{\boldsymbol{k}}\, a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} a_{\boldsymbol{k}\sigma}+(U/N_L)\sum_{\boldsymbol{q}} n_{\boldsymbol{q}\uparrow} n_{-\boldsymbol{q}\downarrow} \tag{2.2}$$

で記述されるものとする。前者はワニエ表示，後者はブロッホ表示である。N_Lは格子点の数であり，

$$a_{i\sigma}=N_L^{-1/2}\sum_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}, \tag{2.3}$$

$$n_{\boldsymbol{q}\sigma}=\sum_{\boldsymbol{k}} a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\, a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\sigma} \tag{2.4}$$

である。バンド・エネルギー$\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$は，$U$がバンド幅に較べて大きいときは，二つに分断されてUHBとLHBを構成し，half-fillingにおいてはLHBが充満されて絶縁体になると考えられる。このとき，超交換相互作用$J=t^2/U>0$によってCu-siteのスピン磁気モーメントは反強磁性的に配列するであろう。

問題は，この系がドーピング等によって低密度の正孔または電子を注入されるとき，どのように影響を受け，そしていかにして観測された高温超伝導を発現するかを説明することである。以下の3節でこの説明を試みる。

§3. 低密度キャリアーの電荷の揺らぎ（プラズモン）

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ は $x \simeq 0.2$ のまわりの 0.1 程度の幅の x の値において超伝導を示す。$x = 0$ では反強磁性絶縁体，$x \gtrsim 0.3$ では通常の金属として振舞う。このこと，すなわち，銅酸化物の高温超伝導は注入されたキャリアーの比較的狭い低濃度範囲においてのみ実現されうるということはかなり一般的なことであるようである。

上記の事実は超伝導を担うクーパー対を作らせる引力的相互作用が間接的または（および）直接的にキャリアー濃度に依存することを強く示唆している。以下において銅酸化物高温超伝導状態に導く相互作用の特徴を“キャリアー濃度に依存する”という点にしぼってハミルトニアンの構成を議論する。もとの電子系のハミルトニアンは(2.2)式で与えられる。キャリアーの低密度注入によって系のハミルトニアンに付加される項 H_A は

$$H_A = H_C + H_I , \tag{3.1}$$

ここに，

$$H_C = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}{}' \frac{Q^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{3.2}$$

は N 個のキャリアー（電荷 Q）の運動エネルギーおよびクーロン相互作用であり，

$$H_I = -eQ \sum_{i,\sigma} \int \frac{\rho(\boldsymbol{r})\, n_{i\sigma}}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i|} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.3}$$

はキャリアーと電子（電荷 $-e$）系の間の，すなわち電荷 $Q\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ と $(-e)\,n_{i\sigma}$ の，相互作用である。フーリエ成分

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}|} = \Omega^{-1} \sum_{\boldsymbol{q}} v(q)\, \mathrm{e}^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} , \tag{3.4}$$

$$\rho_{\boldsymbol{q}} = \sum_{i=1}^{N} \mathrm{e}^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i} \tag{3.5}$$

などを用いれば，

$$H_C = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2\Omega} \sum_{\boldsymbol{q}}{}' v(q)(\rho_{\boldsymbol{q}} \rho_{-\boldsymbol{q}} - N) , \tag{3.6}$$

$$H_I = -\frac{eQ}{\Omega} \sum_{\boldsymbol{q},\sigma} v(q)\, \rho_{\boldsymbol{q}}\, n_{-\boldsymbol{q}\sigma} , \tag{3.7}$$

となる。

Pines[11]によれば，long range な効果に注目する限り，電子間クーロンポテンシャルによって相互作用する系のエネルギーは集団モードのそれによって代表される。すなわち，相互作用の長距離部分のみを残して(3.6)を

$$H_C = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\boldsymbol{q}} \hbar\omega_{\boldsymbol{q}} \left(b_{\boldsymbol{q}}^{\dagger} b_{\boldsymbol{q}} + \frac{1}{2} \right) \tag{3.8}$$

と近似することができる。ここに，$b_{\boldsymbol{q}}^{\dagger}$，$b_{\boldsymbol{q}}$ はプラズモンの生成および消滅演算子である。また，２次元プラズモンの分散関係は $q \to 0$ の極限で

$$\omega_{\boldsymbol{q}}^2 \simeq \frac{2\pi n Q^2}{\kappa m^*} q \tag{3.9}$$

を仮定しよう。n はキャリアーの平均密度，m^* はその有効質量，κ は host material の誘電定数である。このとき，キャリアーの密度は

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum \lambda_{\boldsymbol{q}} \left(b_{\boldsymbol{q}} \mathrm{e}^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} + b_{\boldsymbol{q}}^{\dagger} \mathrm{e}^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \right) \tag{3.10}$$

とおいてよい。[12] $\lambda_{\boldsymbol{q}}$ は f-sum　rule によって

$$\lambda_q = \left(\frac{n\hbar q^2}{2m\omega_{\boldsymbol{q}} \Omega} \right)^{1/2} \tag{3.11}$$

と決められる。(3.10)を(3.7)に代入して電子-プラズモン相互作用

$$H_I = -\Omega^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{k},\sigma} \alpha_{\boldsymbol{q}} \left(b_{\boldsymbol{q}} + b_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger} \right) a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\sigma}^{\dagger} a_{\boldsymbol{k}\sigma}, \tag{3.12}$$

$$\alpha_{\boldsymbol{q}} = \frac{eQ}{\kappa} v(q) \left(\frac{n\hbar q^2}{2m\omega_{\boldsymbol{q}}} \right)^{1/2} \tag{3.13}$$

が得られる。

(2.2)，(3.8)，(3.12)を加え合わせて全ハミルトニアン H が得られる。キャリアーの運動エネルギーを系のバンド・エネルギーに吸収してハミルトニアンをつぎのように書くことができる：

$$\left.\begin{aligned} H &= H_0 + H_I, \\ H_0 &= \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \varepsilon_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger} a_{\boldsymbol{k}\sigma} + \sum_{\boldsymbol{q}} \hbar\omega_{\boldsymbol{q}} \left(b_{\boldsymbol{q}}^{\dagger} b_{\boldsymbol{q}} + \frac{1}{2} \right) \\ &\quad + (U/N_L) \sum_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} a_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger} a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\uparrow} a_{\boldsymbol{k}'\downarrow}^{\dagger} a_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q}\downarrow}, \end{aligned}\right\} \tag{3.14}$$

ここで H_I は(3.12)で与えられるものである。バンド・エネルギー $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ にはキャリアー系が含まれるので，キャリアーが正孔のときはLHBの上辺部分，キャリアーが電子のときはUHBの下端部分がきいてくる（モット-ハバード・ギャップが存在する限り）。

§4. キャリアー・プラズモンによって媒介される引力

プラズモンのカットオフ周波数として(3.9)の q に遮蔽パラメーター q_s を代入したもの：

$$\omega_0 \simeq \sqrt{\frac{2\pi n Q^2}{\kappa m^*} q_s}\,, \tag{4.1}$$

$$q_s = 2m^* Q^2/\kappa\hbar^2 \tag{4.2}$$

を用いることにしよう。低密度 n を考慮すれば，電子-プラズモン相互作用(3.12)のもとでの1プラズモンの吸収，放出による電子状態の遷移は単一のバンド内で起るとしてよい。ハミルトニアン H を正準変換

$$\left.\begin{aligned} \widetilde{H} &= e^{-S} H e^{S} = H + [H,\ S] \\ &\quad + \frac{1}{2}[[H,\ S],\ S] + \cdots, \\ H_I &+ [H_0\,,\ S] = 0 \end{aligned}\right\} \tag{4.3}$$

によって電子-プラズモン相互作用 H_I の一次の項を消去する。H_0 の固有関数としてプラズモン真空を仮定する。また，電子エネルギーはフェルミ面近傍にあってプラズモンのカットオフ・エネルギーより十分小さいとする：

$$|\varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \varepsilon_F| \ll \hbar\omega_0\,. \tag{4.4}$$

このとき，電子間の有効相互作用として

$$H_{\rm eff} = -\frac{1}{\Omega}\sum_{\boldsymbol{q}} \frac{\alpha_{\boldsymbol{q}}^2}{\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}} \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \sum_{\boldsymbol{k}',\sigma'} a^\dagger_{\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{q}\sigma'} a_{\boldsymbol{k}'\sigma'} a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}\sigma} a_{\boldsymbol{k}\sigma} \tag{4.5}$$

が得られる。ここで，$\sigma' = -\sigma$ のみをとれば，

$$H_{\rm eff} = -\frac{1}{\Omega}\sum_{\boldsymbol{q}} \frac{2\alpha_{\boldsymbol{q}}^2}{\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} a^\dagger_{\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{q}\uparrow} a_{\boldsymbol{k}'\uparrow} a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}\downarrow} a_{\boldsymbol{k}\downarrow} \tag{4.6}$$

となる。(3.13)を用いれば：

$$\frac{1}{\Omega}\frac{2\alpha_{\boldsymbol{q}}^2}{\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}}=\frac{e^2Q^2}{\Omega\kappa^2}[v(q)]^2\frac{nq^2}{m\omega_{\boldsymbol{q}}^2}. \tag{4.7}$$

2次元フーリエ成分は $v(q)=2\pi/q$，また$\omega_{\boldsymbol{q}}\leq\omega_0$であるから，(4.7)の最小値は

$$\frac{1}{\Omega}\frac{2\alpha_{\boldsymbol{q}}^2}{\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}}\geq\frac{1}{\Omega}\frac{2\pi e^2}{\kappa q_s} \tag{4.8}$$

となって，小さく見積っても

$$H_{\text{eff}}=-\frac{1}{\Omega}\frac{2\pi e^2}{\kappa q_s}\sum_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\uparrow}^{\dagger}a_{\boldsymbol{k}\uparrow}a_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q}\downarrow}^{\dagger}a_{\boldsymbol{k}'\downarrow} \tag{4.9}$$

の引力的相互作用が得られる。

かくして全ハミルトニアンは

$$\widetilde{H}=\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}\varepsilon_{\boldsymbol{k}}a_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger}a_{\boldsymbol{k}\sigma}+(U_{\text{eff}}/N_L)\sum_{\boldsymbol{q}}n_{\boldsymbol{q}\uparrow}n_{-\boldsymbol{q}\downarrow}, \tag{4.10}$$

$$U_{\text{eff}}=U-\frac{N_L}{\Omega}\frac{2\pi e^2}{\kappa q_s} \tag{4.11}$$

と書くことができる。ここで

$$\frac{N_L}{\Omega}\frac{2\pi e^2}{\kappa q_s}=\frac{e^2}{\kappa a}\frac{a_0}{a}, \tag{4.12}$$

$$\Omega/N_L=\pi a^2, \tag{4.13}$$

$$a_0=\kappa\hbar^2/m^*Q^2 \tag{4.14}$$

と表わしておこう。

(4.10)，(4.11)に与えられた有効ハバード相互作用U_{eff}はもとのon-site反発力とプラズモンによって媒介される引力との競合によって正または負になりうる。(4.12)において

$$e^2/\kappa a\sim U$$

である。また，キャリアーの遮蔽パラメーターq_sを表現する有効ボーア半径a_0に関しては，低密度キャリアーはバンド・エッジに存在し，そこではバンドの曲率半径すなわち有効質量m^*は小さいと考えられるので

$$a_0>a$$

であり，有効ハバード相互作用は

$$U_{\rm eff} < 0$$

となって，(4.10)は引力的ハバード模型を与える。

ここで，つぎの事実に注意しよう。キャリアー濃度がある程度増加して，フェルミ・エネルギーが十分バンドの内部に存在するようになると，そこではバンドの曲率は小さくなり，加えてキャリアーの相互作用による質量の繰込みが認められるようになる。したがって，有効質量は大きくなり，むしろ

$$a_0 < a \quad したがって \quad U_{\rm eff} > 0$$

となって，系はクーパー対の形成に導かれないで通常の金属となると解釈されよう。

重要な点は，注入された低密度キャリアーによって誘導された電場の揺らぎ，プラズモン，を媒介として生じた引力的電子間相互作用(4.12)がキャリアー濃度に依存してその大きさを変動し，もとの反発力より大きくなりうること，また小さくもなりうることである。

以上は具体的に2次元の場合における論議であるが，3次元の場合はどうかということが当然考えられよう。3次元においては，結合定数のキャリアー密度依存性は(4.12)より直接的でつぎのようになる：

$$\frac{N_L}{\Omega}\frac{4\pi e^2}{\kappa q_{\rm s}^2} \simeq \frac{e^2}{\kappa a}\frac{1}{ak_{\rm F}}\frac{a_0}{a}\,, \tag{4.15}$$

ここに $k_{\rm F}$ はフェルミ波数である。

§5. 負の $U_{\rm eff}$ による高温超伝導 ─平均場近似─

注入された低濃度キャリアーの密度の揺らぎ，プラズモン，によって媒介される電子間の引力がもとの電子間反発力に打ち勝つときに与えられる引力的有効ハバード・ハミルトニアン(4.10)，(4.11)をつぎのように書こう：

$$H = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} a^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma} a_{\boldsymbol{k}\sigma} - u \sum_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}{}' a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{q}\uparrow} a^\dagger_{\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{q}\downarrow} a_{\boldsymbol{k}_2\downarrow} a_{\boldsymbol{k}_1\uparrow}\,, \tag{5.1}$$

ここに，フェルミ・エネルギー $\varepsilon_{\rm F}$ を入れて

$$\xi_{\boldsymbol{k}} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \varepsilon_{\rm F} \tag{5.2}$$

とした。また，

$$u = -U_{\mathrm{eff}}/N_L \tag{5.3}$$

とおいた。(5.1)の第２項の和のプライムは波数に関する和を(4.4)のエネルギー領域

$$|\xi_{\boldsymbol{k}}| \leq \hbar\omega_0 \tag{5.4}$$

に限ることを意味する。(5.1)は

$$\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{K}, \qquad \boldsymbol{k}_1 - \boldsymbol{k}_2 = 2\boldsymbol{k}$$

とおいて，重心波数ベクトル$\boldsymbol{K}$を０とすると

$$H = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} a_{\boldsymbol{k}\sigma} - u \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}{}' a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'\uparrow} a^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} a_{-\boldsymbol{k}\downarrow} a_{\boldsymbol{k}\uparrow} \tag{5.5}$$

となる。これはBCSハミルトニアンと同じ形をしている。

さて，(5.1)の平均場近似に基づいて超伝導を議論するにはつぎのハミルトニアンを採用すればよい：

$$H_m = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} a_{\boldsymbol{k}\sigma} - \sum_{\boldsymbol{k}}{}' (\Delta^* a_{\boldsymbol{k}\uparrow} a_{-\boldsymbol{k}\downarrow} + \Delta a^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}) + u^{-1}|\Delta|^2, \tag{5.6}$$

$$\Delta = u \sum_{\boldsymbol{k}}{}' \langle a_{\boldsymbol{k}\uparrow} a_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \rangle, \tag{5.7}$$

ここで，平均値$\langle a_{\boldsymbol{k}\uparrow} a_{\boldsymbol{l}\downarrow} \rangle$は$\boldsymbol{k} + \boldsymbol{l} = 0$のときにのみ０でないとした。

Bogoliubov変換

$$\left.\begin{aligned} a_{\boldsymbol{k}\uparrow} &= u_k \alpha_{\boldsymbol{k}\uparrow} - v_k e^{i\theta} \alpha^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \\ a_{\boldsymbol{k}\downarrow} &= u_k \alpha_{\boldsymbol{k}\downarrow} + v_k e^{i\theta} \alpha^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\uparrow} \end{aligned}\right\} \tag{5.8}$$

$$u_k^2 + v_k^2 = 1 \tag{5.9}$$

を適用すれば，

$$2\xi_{\boldsymbol{k}} u_k v_k - |\Delta|(u_k^2 - v_k^2) = 0 \tag{5.10}$$

の条件のもとに

$$H_m = \Omega_0 + \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} E_{\boldsymbol{k}} \alpha^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma} \alpha_{\boldsymbol{k}\sigma},$$

$$\Omega_0 = \sum_{\boldsymbol{k}} 2\xi_{\boldsymbol{k}} v_k^2 - \sum_{\boldsymbol{k}}{}' 2u_k v_k |\Delta| + u^{-1}|\Delta|^2, \tag{5.11}$$

$$E_{\boldsymbol{k}} = (\xi_{\boldsymbol{k}}^2 + |\Delta|^2)^{1/2}。 \tag{5.12}$$

絶対零度では，系は(5.10)を充たす最低状態にあり，これは $\alpha^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}\alpha_{\boldsymbol{k}\sigma}$ 真空のBCS状態である。H_m の固有値は Ω_0 となる。(5.7)の平均値を求めれば，$|\Delta|$を決める方程式：

$$1 = u\sum_{\boldsymbol{k}}{}' \frac{1}{2(\xi_{\boldsymbol{k}}^2 + |\Delta|^2)^{1/2}} \tag{5.13}$$

が得られる。弱結合 $|\Delta| < \hbar\omega_0$ を仮定すれば，

$$|\Delta| = 2\hbar\omega_0 \exp(-1/uD_{\mathrm{F}}) \tag{5.14}$$

となる，ここで D_F はフェルミ準位での状態密度である。

有限温度においては，準粒子のフェルミ分布

$$\langle \alpha^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}\alpha_{\boldsymbol{k}\sigma} \rangle = f(E_{\boldsymbol{k}}) = \{\exp(E_{\boldsymbol{k}}/k_B T) + 1\}^{-1} \tag{5.15}$$

を用いて，

$$1 = u\sum_{\boldsymbol{k}}{}' \frac{1}{2E_{\boldsymbol{k}}}\{1 - 2f(E_{\boldsymbol{k}})\} \tag{5.16}$$

が得られる。転移温度 T_{c} は

$$1 = uD_{\mathrm{F}} \int_0^{\hbar\omega_0} \frac{\mathrm{d}\xi}{\xi} \tanh\left(\frac{\xi}{2k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}}}\right) \tag{5.17}$$

から

$$k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}} \simeq 1.13\hbar\omega_0 \exp(-1/uD_{\mathrm{F}}) \tag{5.18}$$

と求められる。

以下に T_{c} の粗い見積りをしてみよう。2次元系では，

$$D_{\mathrm{F}} = \Omega m^*/2\pi\hbar^2, \tag{5.19}$$

および単細胞のサイズ(4.13)を用いれば，

$$uD_F = UD_F/N_L = U\frac{m^* a^2}{2\hbar^2} < 1 \tag{5.20}$$

と考えられるので，弱結合の仮定は妥当な近似であろう。

カットオフ $\hbar\omega_0$ は，

$$\hbar\omega_0 \simeq \frac{2\sqrt{\pi n}\, e^2}{\kappa} \tag{5.21}$$

に，ホール効果の実験[13]での $n \sim 10^{21}\mathrm{cm}^{-3}$ を採用して，$n \sim 10^{14}\mathrm{cm}^{-2}$ として評価すると

$$\hbar\omega_0 \sim 8.2\times 10^{-20}\mathrm{J}$$

となる。かりに，$\exp(-1/uD_F) \sim 10^{-2}$ として，

$$T_c \sim 70\,\mathrm{K}$$

といったところである。

§6.　まとめ

銅酸化物高温超伝導を説明するのに，

i)　CuO_2 面内の準２次元電子系はモット-ハバード電子系として LHB と UHB を作る。

ii)　注入された低密度キャリアーは LHB の上辺(または UHB の下辺)に存在して，long range な密度の揺らぎ，プラズモン，を与える。

iii)　このプラズモンを媒介とする電子間引力はもとの電子間反発力に打ち勝ってクーパー対を生産する。

というシナリオで論議をおこなった。高い転移温度を与える必要があること，顕著な同位元素効果が認められないことから，通常の BCS 機構における電子-フォノン相互作用は捨て去られて，代って電子-プラズモン相互作用が採用されたことになる。このプラズモン機構においては，通常の電子ガスにおけるプラズモン機構[14]と異って，プラズモンが注入された低密度キャリアー系の密度の揺らぎから生じていること，そしてプラズモンを産むキャリアー系が LHB の上辺(または UHB の下辺)にあることによって引力的有効相互作用が得られることが重要である。

重い電子系や液体 ^{3}He において重要であったスピンの揺らぎ(パラマグノン)がどんな役割を演ずるかは注目されるところであるが，銅酸化物高温超伝導においては，コヒーレンス長

の短さからくる揺らぎの効果は大きいとしても，基本的にシングレット・ペアができていると考えられる。したがって，トリプレット・ペアに導き，むしろ等方的なシングレット・ペアリングを抑圧すると思われるパラマグノンの役割は別のところにあるであろう。

参考文献

1) J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. B**64** (1986) 189.

2) 佐藤正俊：日本物理学会誌 **44** (1989) 383.

3) P. W. Anderson : Science, **235** (1987) 1196.

4) S. A. Kivelson, D. S. Rokhsar, and J. P. Sethna : Phys. Rev. B**35** (1987) 8865.
P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, and T. Hsu : Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2790.

5) J. M. Wheatley, T. C. Hsu, and P. W. Anderson : Phys. Rev. B**37** (1988) 5897.

6) 福山秀俊：日本物理学会誌 **44** (1989) 475.

7) V. J. Emery : Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2794.

8) L. F. Mattheiss : Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1028.

9) N. F. Mott : Proc. Phys. Soc. A**62** (1949) 416.
N. F. Mott and E. A. Davis : *Electronic Processes in non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford 1971) Chap. 5.

10) Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida : Nature **337** (1989) 345.

11) D. Pines : Phys. Rev. **92** (1953) 626.

12) A. W. Overhauser : Phys. Rev. B**3** (1971) 1888.

13) N. P. Ong et al. : Phys. Rev. B**35** (1987) 8807.

14) Y. Takada : J. Phys. Soc. Jpn. **45** (1978) 786.